

CLIFFEDIMAGE= JP408269727A

PAT-NO: JP408269727A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08269727 A

TITLE: ELECTROLESS PALLADIUM PLATING SOLUTION AND PLATING METHOD

PUBN-DATE: October 15, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KUBO, MOTONOBU

KAMITAMARI, TOORU

HOTTA, TERUYUKI

HOSAKOTO, HIROKASU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

C UYEMURA & CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JPO7097779

APPL-DATE: March 30, 1995

INT-CL (IPC): C23C018/44; H01L021/321; H05K003/24

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve plating bath stability, depositing rate and plating film property by adding an inorganic sulfur compound such as thiosulfate into an electroless palladium plating solution containing a palladium compound, a reducing agent and a complexing agent.

CONSTITUTION: The inorganic sulfur compound is added into the electroless palladium plating solution containing the palladium compound, the reducing agent and the complexing agent. As the palladium compound, a water soluble salt such as palladium chloride is suitable and is used by 0.001-0.5mol/l. Hypophosphorous acid, its salt, phosphorous acid, its salt, a borohydride, aminoboranes as the reducing agent and ammonia, amines as the complexing agent are respectively used. As the inorganic sulfur compound, thiosulfate, polythionate, dithionite, sulfite and dithionate or the like is used by 0.01-10mmol/l. A plating film hardly causing cracks is rapidly formed by controlling the pH of the plating solution to 4-10 and dipping a material to be plated thereto.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

SID:

JP 08269727 A

(18) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許公開番号

特開平8-269727

(43) 公開日 平成8年(1996)10月15日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示番号
C 2 3 C 18/44			C 2 3 C 18/44	
H 0 1 L 21/321		7511-4E	H 0 5 K 3/24	A
H 0 5 K 3/24		9109-4M	H 0 1 L 21/32	6 0 3 A
		9109-4M		6 0 4 B

審査請求 未請求 費求項の数 4 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号	特開平7-91779	(11) 出願人	000180307 上村工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目2番6号
(22) 出願日	平成7年(1995)3月30日	(72) 発明者	久保 元伸 大阪府枚方市出口1丁目5番1号 上村工 業株式会社中央研究所内
		(73) 発明者	上玉利 徹 大阪府枚方市出口1丁目5番1号 上村工 業株式会社中央研究所内
		(74) 発明者	横田 輝幸 大阪府枚方市出口1丁目5番1号 上村工 業株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 小島 隆司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無電解パラジウムめっき液及びめっき法

(57) 【要約】

【構成】 パラジウム化合物と、次亜リン酸及びその塩、亜リン酸及びその塩並びに水素化ホウ素化合物及びアミンボラン類から選ばれた還元剤と、アンモニア及びアミン類から選ばれた錯化剤とを含有する無電解パラジウムめっき液は、ナオキ酸塩、ポリナオキ酸塩、亜二チオン酸塩、亜成酸塩及び二チオン酸塩から選ばれた無機錯化化合物を添加してなることを特徴とする無電解パラジウムめっき液。

【効果】 本発明の無電解パラジウムめっき液は、析出安定性が高く、このため高温でめっき作業を支援することができ、また析出速度が大きいと共に、皮膜特性に優れ、クラック発生がなく、半田田付性、ボンディング性に優れためっき液を提供するものである。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 パラジウム化合物と、次亜リン酸及びその塩、亜リン酸及びその塩並びに水素化ホウ素化合物及びアミンボラン類から選ばれる還元剤と、アンモニア及びアミン類から選ばれる錯化剤とを含有する無電解パラジウムのめっき液に、チオ硫酸塩、ポリチオン酸塩、亜チオン酸塩、亜硫酸塩及び二チオン酸塩から選ばれる無機硫黄化合物を添加してなることを特徴とする無電解パラジウムのめっき液。

【請求項2】 無機硫黄化合物の添加量が、0.01～1.0 mmol/l である請求項1記載のめっき液。

【請求項3】 pHが4～10である請求項1又は2記載のめっき液。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれか1項に記載のめっき液中に液のめっき物を浸漬して移動めっき物上に無電解パラジウムのめっき皮膜を形成することを特徴とする無電解パラジウムのめっき方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子部品等へのボンディング用めっきなどとして好適に用いられる無電解パラジウムのめっき液及びめっき方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、電子機器の接合技術としては、無電解ニッケルのめっき／無電解金のめっきプロセスが生産であるが、最近においては電子部品等をコストダウンさせることが要請され、このためのコストの削減に無電解めっきに代えて無電解パラジウムのめっきが目されるようになってきた。

【0003】 このため、種々の無電解パラジウムのめっき液が提案されている（特開昭42-124280号、特開平1-268877号、特開平5-214551号公報）。

【0004】 しかし、従来の無電解パラジウムのめっき液はクラックが発生し易く、このため平均膜厚及びボンディング性がめっき皮膜に比べて劣るという問題があった。また、従来の無電解パラジウムのめっき液は析出の安定性に劣り、周に析出物も生じという問題もあつた。

【0005】 本発明は上記事情に鑑み、なされたもので、析出安定性に優れ、析出速度も大きい、クラックの発生し難いめっき液を提供する無電解パラジウムのめっき液及びめっき方法を提案することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段及び発明】 本発明者は、上記目的を達成するための発明を行った結果、パラジウム化合物と、次亜リン酸及びその塩、亜リン酸及びその塩並びに水素化ホウ素化合物及びアミンボラン類から選ばれる還元剤と、アンモニア及びアミン類から選ばれる錯化剤とを含有する無電解パラジウムのめっき液に、チオ

(2)

特開平8 269727

2

酸塩、ポリチオン酸塩、亜チオン酸塩、亜硫酸塩及び二チオン酸塩から選ばれる無機硫黄化合物を添加することにより、無電解パラジウムのめっき液の安定性が顕著に向上する上、析出速度も向上し、また得られた無電解パラジウムのめっき皮膜にクラックが生じにくく、このため平均膜厚、ボンディング性に優れためっき皮膜を形成し得ることを見出し、本発明をなすに至つたものである。

【0007】 以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明の無電解パラジウムのめっき液は、パラジウム化合物と、次亜リン酸及びその塩、亜リン酸及びその塩並びに水素化ホウ素化合物及びアミンボラン類から選ばれる還元剤と、アンモニア及びアミン類から選ばれる錯化剤とを含有する無電解パラジウムのめっき液に対し、無機硫黄化合物を添加してなるものである。

【0008】 ここで、パラジウム化合物としては、水溶性のものであればいずれのものでもよく、例えば塩化パラジウム、硫酸パラジウム、酢酸パラジウムなどを用いることができる。その使用量は、0.001～0.5 mmol/l、特に0.01～0.1 mmol/lとすることが好ましい。少なすぎるとめっき速度が低下し、多すぎると皮膜特性が低下するおそれがある。

【0009】 また、還元剤としては、上述したように、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム等の次亜リン酸塩、亜リン酸、亜リン酸ナトリウム等の亜リン酸塩、水素化ホウ素ナトリウム等の水素化ホウ素化合物、ジメチルアミンボラン、ジエチルアミンボラン等のアミンボラン類のいずれかを使用する。その使用量は、0.01～5 mmol/l、特に0.2～2 mmol/lとすることが好ましい。少なすぎると析出速度が低下し、多すぎると液が不安定化するおそれがある。

【0010】 更に、錯化剤としてアンモニアやアミン類を使用する。アミン類としては、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、ベンジルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、EHA、EDTA、EDTAナトリウム、N-ヒドロキシエチレンジアミン三置塩及びその塩、グリシン、N-メチルグリシン、ピロリジン、イミダズリン、2-メチル-2-イミダズリンなどを挙げることができる。これらの1種を単独で又は2種以上を用いて使用することができる。これらの中で、特にジメチルアミン、エチレンジアミン、N-ヒドロキシエチレンジアミン三置塩が好ましい。その使用量は、0.001～0.005 mmol/l、特に0.1～2 mmol/lとすることが好ましい。少なすぎると液の安定性が低下し、多すぎるとめっき速度が低下する。

【0011】 本発明の無電解パラジウムのめっき液には、上記成分に加えてチオ硫酸塩（2価の無機硫黄化合物）、ポリチオン酸塩（例えばO₃S-S-S-O₃において、n=1～4の長鎖無機硫黄化合物）、亜チオン酸塩

3

(3個の無機炭素化合物)、亜硫酸塩(4個の無機炭素化合物)、ニチオン酸塩(5個の無機炭素化合物)から選ばれる無機炭素化合物の1種又は2種以上を添加するもので、これによりめっき液の安定性、析出速度、めっき速度特性が顕著に向上するものである。なお、上記塩としてはナトリウム塩等の水溶性塩が使用される。

【0012】上記無機炭素化合物の添加量は、0.01~10mmol/l(ミリモル)/l、特に0.1~5mmol/lであり、この量が少なすぎると上述した効果が十分に達成されず、また多すぎるとめっき速度が低下する傾向にある。

【0013】本発明のめっき液には、更にめっき皮膜の均一性向上を目的として非イオン性、カチオン性、アニオン性、両性の各種界面活性剤を添加することができ、この場合、その添加量は、0.01~10g/lとすることができ、

【0014】本発明のめっき液はpH4~10、特に6~8であることが好ましく、pHが低すぎると液の安定性が低下し、pHが高すぎるとめっき皮膜にクラックが生じやすくなる。

【0015】上述した無電解パラジウムめっき液は電子活品のボンディング用めっきなどとして好適に使用されるが、これを用いてめっきを行う場合は、このめっき液中に被めっき物を浸漬すればよい。被めっき物の材質としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、錫、銀、金、白金、パラジウムなどやこれらの合金といった無電解パラジウムめっき皮膜の直接析出に相溶性のある金属を挙げることができる。また、相溶性のない金属であれば、いわゆるガルバニケーションを行う(被めっき物に対し還元析出が生じるまで電気を流す)か、又は上記相溶性のある金属のめっき皮膜を形成してからめっきを行えばよく、またガラス、セラムックス、プラスチック等、あるいは上記相溶性のない金属などに対しては前記に従ってパラジウム膜などの金属被膜を付着させた後にめっきを行うことができる。

【0016】なお、めっき温度は30~80℃、特に50~70℃とすることが好ましく、また、必要によりめっき液を加熱することができる。

【0017】

【発明の効果】本発明の無電解パラジウムめっき液は、液の安定性が高く、このため高温でめっき作業を安易に行うことができ、また析出速度が大きく、共に、皮膜物性に優れ、クラック発生がなく、半導体性、ボンディング性に優れためっき皮膜を与えるものである。

【0018】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的な説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0019】【比較例1】

PdCl₂ 5 g/L

(3)

特開平8-269727

4

エチレンジアミン 25 g/L
次亜リン酸ソーダ 20 g/L
pH 8
温度 50℃

【0020】【比較例2】

PdCl₂ 3 g/L
エチレンジアミン 25 g/L
次亜リン酸ソーダ 20 g/L
チオジグリコール酸 20mg/L
pH 8
温度 50℃

【0021】【比較例3】

PdCl₂ 3 g/L
エチレンジアミン 25 g/L
チオジグリコール酸 20mg/L
ジメチルアミンボラン 10 g/L
pH 8
温度 50℃

【0022】【実施例1】

PdCl₂ 3 g/L
エチレンジアミン 25 g/L
次亜リン酸ソーダ 20 g/L
チオ酢酸ソーダ 50mg/L
pH 8
温度 50℃

【0023】【実施例2】

PdCl₂ 3 g/L
エチレンジアミン 25 g/L
次亜リン酸ソーダ 20 g/L
ニチオン酸ソーダ 40mg/L
pH 8
温度 70℃

【0024】【実施例3】

PdCl₂ 3 g/L
エチレンジアミン 25 g/L
ジメチルアミンボラン 10 g/L
亜硫酸ソーダ 40mg/L
pH 8
温度 70℃

【0025】【実施例4】

PdCl₂ 3 g/L
エチレンジアミン 25 g/L
ジメチルアミンボラン 10 g/L
亜ニチオン酸ソーダ 50mg/L
pH 8
温度 70℃

【0026】上記成分を水に溶解し、各例のめっき液を調製した後、その安定性を下記方法で調べた。
リットル級試験瓶、90℃高温槽でめっき液100mlをビーカー中に置留する。

5

窒素置換試験：窒素状態でめっき液1リットルをポリエチレン容器中に密閉保存。次に、表面にニッケル-ボウメス無電解ニッケルめっきを施した(厚4 μ m)試板を上記各めっき液中中に浸漬し、各例中に記載した浴温で1時間のめっきを行い、その析出速度を評価した。また、同様の条件で無電解パラジウムめっき成膜を0.5 μ m施し、SEM観察でクラックの有無を調べた。

【0027】更に、下記方法により、半田濡れ性、ボンディング性を評価した。

半田濡れ性：10 \times 50mmの42アロイメニスコダグロ10

(4)

特開平8-269727

6

* 用試片に何上下地ニッケルめっきを施し、次いで無電解パラジウムめっき成膜を0.5 μ m施した後、メニスコダグロで評価した。この場合、ニッケル/金プロセスの半田濡れ性を基準に評価した。
ボンディング性：評価用ベースにめっきし(めっき条件は同上)、金線によるボンディングを行って強度を評価した。この場合、ニッケル/金プロセスを基準に評価した。以上の結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

	比較例			実施例		
	1	2	3	1	2	3
90℃加熱	2時間後分解	5時間後分解	4時間後分解	30時間後分解せず	30時間後分解せず	30時間後分解せず
窒素置換	1週間後分解	3週間後分解	1週間後分解	6ヶ月腐食化	6ヶ月腐食化	6ヶ月腐食化
析出速度 (μ m/時間)	0.5	0.5	0.4	1.8	2.5	2.4
クラックの有無	有り	無し	無し	無し	無し	無し
半田濡れ性	不良	不良	不良	良	良	良
ボンディング性	不良	不良	不良	良	良	良

フロントページの続き

(72)発明者 正木 宏和

大阪府吹田市出口1丁目5番1号 上村工業株式会社中央研究所内